

PCT/EP 93/03349

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 17 SEP 1998
WPA

Bescheinigung

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Herrn Christian Klepsch in München/Deutschland
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Farbglas-
perlen und/oder Farbglasgranulat"

am 12. September 1997 beim Deutschen Patentamt einge-
reicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig das
Symbol C 03 C 17/22 der Internationalen Patentklassifika-
tion erhalten.

München, den 5. August 1998

Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

Keller

Aktenzeichen: 197 40 160:0



Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Farbglasperlen mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,3 bis 10 mm und/oder Farbglasgranulat mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,1 und 3 mm. Um derartige Farbglasperlen und/oder Farbglasgranulat mit sehr geringen Kosten und großen Mengen herstellen zu können, ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, daß die Oberflächen von nicht eingefärbten Glasperlen bzw. des Glasgranulats mit einem Vernetzungsmittel in Form eines leicht vergasenden Siebdrucköls, einer sowohl Borsäure als auch Fluorsalze enthaltenden Flüssigkeit und/oder Mischungen derselben benetzt werden, daß diese benetzten Glasperlen bzw. das Glasgranulat mit einem niedrigschmelzenden pulverförmigen Emaile oder Glasflußfarben im Mengenbereich zwischen 2 und 6 Gew.-% gleichmäßig beschichtet werden, und daß im Rahmen einer Wärmebehandlung die aufgetragene Farbschicht auf und/oder in die Oberflächen der nicht eingefärbten Glasperlen bzw. des Glasgranulats eingebrannt wird.

Christian Klepsch

Verfahren zur Herstellung von Farbglasperlen und/oder Farbglasgranulat

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Farbglasperlen und oder Farbglasgranulat gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Während nicht eingefärbte Glasperlen beispielsweise unter Einsatz von zerriebenen Altglas sehr preiswert mit Kosten von etwa DM 2,00/kg herstellbar sind, können entsprechend Farbglasperlen wegen der ziemlich teuren Ausgangsmaterialien nur mit hohen Kosten hergestellt werden, was zu Preisen im Bereich zwischen 30,00 und 60,00 DM/kg führt.

Es ist demzufolge Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zu schaffen, mit welchem selbst Farbglasperlen mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,3 und 10 mm und/oder Farbglasgranulat mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,1 und 3 mm sehr preiswert herstellbar sind.

Erfindungsgemäß wird dies durch Vorsehen der im kennzeichnenden Teil des Anspruchs 1 aufgeführten Merkmale erreicht.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich anhand der Unteransprüche 2 bis 6.

Die Erfindung soll nunmehr im einzelnen erläutert werden.

Im Rahmen der Erfindung werden als Ausgangsmaterialien nicht eingefärbte Glasperlen verwendet, so wie sie von der Industrie zu sehr niedrigen Preisen zur Verfügung gestellt werden. Diese Glasperlen mit

Durchmessern im Bereich zwischen 0,3 und 10 mm werden mit einem Vernetzungsmittel in Form eines leicht vergasenden Siebdrucköls, einer sowohl Borsäure als auch Fluorsalze enthaltenden Flüssigkeit oder Mischungen derselben benetzt. Während mit Hilfe des leicht vergasenden Siebdrucköls allein eine Oberflächenbenetzung erreicht wird, wird durch die sowohl Borsäure als auch Fluorsalze enthaltende Flüssigkeit eine Oberflächenerweichung der Glasperlen erreicht, so daß durch geeignete Einstellung des Verhältnisses zwischen Siebdrucköl und der sowohl Borsäure als auch Fluorsalze enthaltenden Flüssigkeit eine beliebige Einstellbarkeit der Dicke der herzustellenden Farbbeschichtung erreicht werden kann. Im Anschluß daran werden die auf diese Weise benetzten Glasperlen mit einem niedrigschmelzenden Email- oder Glasflußfarben gleichmäßig beschichtet, wobei der Email- bzw. die Glasflußfarben in Pulverform zugeführt werden. Auf diese Weise wird auf den Glasperlen eine Farbschicht aufgebracht, welche einen Gewichtsanteil zwischen 2 und 6 Gew.-% bedingt.

Die auf diese Weise auf den Glasperlen aufgebrachte Farbschicht kann nunmehr auf zweierlei Weise eingearbeitet werden. In dem einen Fall werden die beschichteten Glasperlen über eine aus Nirostastahlblechen bestehende schiefe Ebene zum Abrollen gebracht, wobei diese Nirostastahlbleche zum Schutz mit einer Bornitritbeschichtung versehen sind. Dabei durchlaufen die abrollenden Glasperlen eine Thermozone mit Temperaturen im Bereich zwischen 600 und 800°C, was ein Einbrennen der aufgetragenen Farbschicht auf und in den Oberflächen der Glasperlen bewirkt.

Alternativ können die mit einer Farbschicht versehenen Glasperlen ebenfalls in eine nichtklebende Keramikfaserform eingebracht werden, welche dabei eine Schichtdicke bis zu 6 cm zuläßt. Diese Keramikfaserformen mit den darin eingebrachten beschichteten Glasperlen werden dann in einen beliebigen Ofen eingebracht und die auf den Glasperlen befindliche Farbschicht bei einer Hitze im Bereich zwischen 570 und 640°C eingearbeitet. Dabei ergibt sich jedoch nur eine punktweise

Verbindung der in die Keramikfaserform eingebrachten Glasperlen untereinander, welche somit nach der Abkühlung sehr leicht in einer entsprechenden Mühle, einem Zerreibgerät oder unter Einsatz von Hartgummi- oder Hartholzwälzen zerrieben und in voneinander getrennte Farbglasperlen vereinzelt werden können.

Da im Rahmen der Erfindung nicht die ganzen Glasperlen, sondern allein eine dünne Außenschicht derselben farbig eingefärbt wird, lassen sich im Rahmen der Erfindung eingefärbte Glasperlen zu sehr niedrigen Kosten herstellen, weil nur sehr geringe Mengen an sehr teuren Farbglaszustäten in Form von Seltenen Erden und dgl. benötigt werden. Dabei hat es sich gezeigt, daß selbst im Fall einer teilweisen Abnutzung der nur an der Oberfläche eingefärbten Glasperlen die gewünschte Farbwirkung erhalten bleibt, weil selbst im Fall einer derartigen Abnutzung ein Teil der Glaskugel mit ihrer Farbbeschichtung erhalten bleibt.

Das im Rahmen der Erfindung vorgenommene Einbrennen von Metalloxidfarben auf der Oberfläche von Glasperlen kann wahlweise in einer oxidierenden oder reduzierenden Atmosphäre vorgenommen werden, wobei sich entweder Transparentfarben oder metallische Oberflächen ergeben. Letztere sind dabei für eine gewünschte Wärme- oder Lichtreflexion von Bedeutung, wobei zu erwähnen ist, daß bei einer reduzierenden Atmosphäre auf eine besondere Metallbedämpfung verzichtet werden kann.

Im Fall des Einsatzes von Kupferoxidfarben ergeben sich bei einer oxidierenden Atmosphäre Blau- und Grünfarben, während bei einer reduzierenden Atmosphäre Gelb- und Rotfarben zustandekommen. Bei Verwendung von Wismutoxidfarben ergeben sich hingegen bei einer oxidierenden Atmosphäre silbrige Farben, während bei einer reduzierenden Atmosphäre Zintronengelb- bzw. Goldfarben zustandekommen. Schließlich können bei Einsatz von Silberoxidfarben im Fall einer oxidierenden Atmosphäre Gelb- bzw. Zitronenfarben erzielt werden, während in einer reduzierenden Atmosphäre silbrige Oberflächen zustandekommen.

In Abwandlung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann als Ausgangsmaterial ebenfalls nicht eingefärbtes Glasgranulat mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,1 und 3 mm verwendet werden, welches unter Einsatz der erfindungsgemäßen Maßnahmen mit einer entsprechenden farbigen Außenschicht versehen wird. Das auf diese Weise hergestellte Farbglasgranulat kann dann entweder als Ausgangsmaterial für Pâte-de-Verre-Arbeiten verwendet werden oder es erfolgt mit Hilfe bekannter Verfahren ein Umformungsvorgang, bei welchem entsprechende Farbglasperlen erzeugt werden. Die Formung der Glasperlen aus ursprünglich farblosen Glasgranulat kann somit im Rahmen der vorliegenden Erfindung wahlweise vor oder nach dem Aufbringen einer äußeren Farbschicht vorgenommen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Farbglasperlen mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,3 und 10 mm, und oder Farbglasgranulat mit Durchmessern im Bereich zwischen 0,1 und 3 mm dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß die Oberflächen von nicht eingefärbten Glasperlen und/oder Glasgranulat mit einem Vernetzungsmittel in Form eines leicht vergasenden Siebdrucköls, einer sowohl Borsäure als auch Fluorsalze enthaltenden Flüssigkeit und/oder Mischungen derselben benetzt werden, daß diese benetzten Glasperlen bzw. das Glasgranulat mit einem niedrigschmelzenden pulverförmigen Email- oder Glasflußfarben im Mengenbereich zwischen 2 und 6 Gew.-% gleichmäßig beschichtet werden, und daß im Rahmen einer Wärmebehandlung die aufgetragene Farbschicht auf und/oder in die Oberflächen der nicht eingefärbten Glasperlen bzw. des Glasgranulates eingebrannt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß die farbbeschichteten Glasperlen bzw. das Glasgranulat über eine schiefe Ebene aus mit einer Bornitritbeschichtung versehenen Nirostastahlblechen zum Abrollen gebracht werden, wobei sie eine Thermozone mit Temperaturen im Bereich zwischen 600 und 800°C durchlaufen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ~~gekennzeichnet~~, daß die farbbeschichteten Glasperlen bzw. das Glasgranulat in nicht-klebende Keramikfaserformen mit Dicken bis zu 60 mm eingebracht werden, in der Folge die Keramikfaserformen mit den eingebrachten farbbeschichteten Glasperlen bzw. das Glasgranulat innerhalb eines

9

Ofens einer Wärmebehandlung im Bereich zwischen 570 und 640°C ausgesetzt werden, und daß nach dem Abkühlungsvorgang eine Vereinzelung der farbbeschichteten Glasperlen bzw. des Glasgranulats durch Zerreiben beispielsweise mit Hilfe von Hartgummi- oder Hartholzwalzen, einer entsprechenden Mühle oder einem Zerreibgerät erfolgt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Einbrennvorgang der Farbschicht auf oder in den Oberflächen der nicht eingefärbten Glasperlen bzw. des Glasgranulats in einer oxidierenden Atmosphäre vorgenommen wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Einbrennvorgang der Farbschicht an oder in den Oberflächen der nicht eingefärbten Glasperlen bzw. des Glasgranulats in einer reduzierenden Atmosphäre vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß das mit einer farbigen Außenschicht versehene Glasgranulat unter Einsatz bekannter Verfahren in Farbglaskugeln mit einer farbigen Farbaußenschicht umgewandelt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/03349

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C17/02 C03C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 98, no. 12, 21 March 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 94510q, page 300; XP002081176 see abstract & JP 57 166333 A (ASAHI FIBER GLASS) 13 October 1982</p> <p>-----</p>	1,2
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8818 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 88-124267 XP002081178 & JP 63 069726 A (HAYASHI KK) , 29 March 1988 see abstract</p> <p>-----</p> <p style="text-align: right;">-/-</p>	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 1998

Date of mailing of the international search report

30/10/1998

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5018 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

